

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : H01M 10/40	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/55935 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. September 2000 (21.09.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01611 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. Februar 2000 (26.02.00) (30) Prioritätsdaten: 199 10 968.0 12. März 1999 (12.03.99) DE (71) Anmelder: MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE). (71)(72) Anmelder und Erfinder: HEIDER, Udo [DE/DE]; Lagerstrasse 37 a, D-64560 Riedstadt (DE). SCHMIDT, Michael [DE/DE]; Schulstrasse 3, D-64331 Weiterstadt (DE). AMANN, Anja [DE/DE]; Erbacher Strasse 28, D-64395 Brensbach (DE). NIEMANN, Marlies [DE/DE]; Lindenstrasse 22, D-64572 Büttelborn (DE). KÜHNER, Andreas [DE/DE]; Barkhausstrasse 22, D-64289 Darmstadt (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Postfach, D-64271 Darmstadt (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: USE OF ADDITIVES IN ELECTROLYTES FOR ELECTROCHEMICAL CELLS (54) Bezeichnung: ANWENDUNG VON ADDITIVEN IN ELEKTROLYTEN FÜR ELEKTROCHEMISCHE ZELLEN (57) Abstract <p>The invention relates to the use of salt-based compounds as additives in electrolytes for improving the properties of electrochemical cells.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft die Anwendung von Verbindungen auf Salzbasis als Additive in Elektrolyten zur Verbesserung der Eigenschaften elektrochemischer Zellen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Anwendung von Additiven in Elektrolyten für elektrochemische Zellen

Die Erfindung betrifft die Anwendung von Verbindungen auf Salzba-
sis als Additive in Elektrolyten zur Verbesserung der Eigenschaften
elektrochemischer Zellen.

Lithium-Ionen-Batterien gehören zu den aussichtsreichsten Systemen
für mobile Anwendungen. Die Einsatzgebiete reichen dabei von
hochwertigen Elektronikgeräten (z.B. Mobiltelefone, Camcorder) bis
hin zu Batterien für Kraftfahrzeuge mit Elektroantrieb.

Diese Batterien bestehen aus Kathode, Anode, Separator und einem
nichtwäßrigen Elektrolyt. Als Kathode werden typischerweise
 $\text{Li}(\text{MnMe}_2)_2\text{O}_4$, $\text{Li}(\text{CoMe}_2)\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{CoNi}_x\text{Me}_2)\text{O}_2$ oder andere Lithium-
Interkalations und Insertions-Verbindungen verwendet. Anoden kön-
nen aus Lithium-Metall, Kohlenstoffen, Graphit, graphitischen Koh-
lenstoffen oder andere Lithium-Interkalations und Insertions-
Verbindungen oder Legierungsverbindungen bestehen. Als Elektrolyt
werden Lösungen mit Lithiumsalzen wie LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 ,
 LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ oder $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ und deren Mischungen
in aprotischen Lösungsmitteln verwendet.

Eine Vielzahl von Additiven zur Anwendung in Lithium-Ionen-
Batterien werden in der Literatur erwähnt. Beispielsweise werden in
EP 0759641 und US 5776627 organische aromatische Verbindungen
wie Biphenyl, substituierte Thiophene und Furane, in EP 0746050
und EP 0851524 substituierte Anisol-, Mesithylen- und Xylolderivate
dem Elektrolyten zugesetzt um die Sicherheit der Batterie im Fall ei-
ner Überladung zu erhöhen. Zum gleichen Zweck werden in
US 5753389 organische Carbonate als Additive verwendet. Zur Ver-
besserung der Zyklenstabilität werden in EP 0856901 organische Bo-
roxine zugegeben. All diese Additive haben jedoch einige entschei-
dende Nachteile. Organische Substanzen, wie sie in den hier ge-
nannten Schriften verwendet werden, besitzen im allgemeinen gerin-
ge Flammpunkte und niedrige Explosionsgrenzen.

Additiv	Explosionsgrenze [%]	Flammpunkt [°C]
Thiophen	1,5-12	-9
Anisol	0,34-6,3	43
Mesitylen	1-6	54
Furan	2,3-14,3	-35

Da bei der Anwendung von elektrochemischen Zellen und insbesondere bei Auftreten von Fehlern (z.B. Kurzschluß, mechanische Beschädigung) immer eine Erwärmung auftritt, ist bei Austritt des Elektrolyten eine zusätzliche Gefahrenquelle gegeben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, Additive zur Verfügung zu stellen, deren Flüchtigkeit gering und deren Flammpunkte relativ hoch liegen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch den Einsatz von organischen Alkali- oder Tetraalkylammoniumsalzen als Additiv.

Die organischen Alkalisalze sind in Elektrolyten, die üblicherweise in nichtwässrigen sekundären Lithiumbatterien eingesetzt werden, gelöst.

Es wurde gefunden, daß die Additive an der Deckschichtbildung an Anode und Kathode teilnehmen. Die Deckschicht führt zur Passivierung der Elektroden und damit zur Erhöhung der Zyklisierbarkeit der Elektroden. Die Filmbildung auf der Kathode kann zudem der Erhöhung der Sicherheit im Fall der Überladung dienen, da nach Auslösen einer mechanischen Sicherung, z.B. durch einen Diskonektor wie in US 5741606 beschrieben, durch „interne Selbstentladung“ die Spannung abgebaut wird.

Die Additive zeichnen sich durch sehr hohe thermische Zersetzungspunkte aus. Ein entscheidender Vorteil gegenüber den bisher ver-

wendeten Additiven ist die Ausbildung einer glasartigen, polymeren Schicht bei der thermischen Zersetzung, die z.B. durch einen Kurzschluß hervorgerufen werden kann.

5 Gegenstand der Erfindung ist daher ein Elektrolyt für nichtwässrige sekundäre Lithiumbatterien, der durch die Zugabe spezieller Additive die Performance, wie z.B. die Deckschichtbildung, Zyklisierbarkeit, Sicherheit, Leitfähigkeit, Tieftemperaturverhalten, verbessert.

10 Überraschend wurde gefunden, daß zur Verbesserung der Passivierung der Anode Lithiumsalze geeignet sind, die sich aktiv an dem Aufbau einer passivierenden Deckschicht auf der Graphitelektrode beteiligen. Es wurde gefunden, daß die Qualität der Deckschicht entscheidend verbessert wird. Durch die Reduktion des Additivs erhält man auf der Anode einen Film, der für Lithium-Ionen durchlässig ist.
15 Dieser Film bewirkt bereits ab dem zweiten Zyklus eine verbesserte Zyklisierbarkeit der Anode.

Desweiteren wurde gefunden, daß sich diese Additive bei Potentialen oberhalb des Ladepotentials der gewählten Kathode oxidativ zersetzen und dadurch einen passivierenden Film auf der Kathode aufbauen. Diese Filme sind für Lithiumionen durchlässig, schützen das gewählte Lösungsmittel und Leitsalz vor der oxidativen Zersetzung.
20

Besonders interessant erscheint der Einsatz in auf LiCoO_2 und LiNiO_2 basierenden Batteriesystemen. Von diesen Elektrodenmaterialien ist bekannt, daß sie im überladenen Zustand instabil sind. Dies kann zu einer heftigen Reaktion mit dem Elektrolyten führen, wodurch entsprechende Sicherheitsrisiken entstehen. Stand der Technik sind interne Sicherungsmechanismen, wie z.B. sogenannte „Diskonektoren“. Bei Überladung einer Batterie werden im allgemeinen unter Wärmeentwicklung gasförmige Komponenten frei. Durch den dadurch resultierenden Druckanstieg wird durch den Diskonektor der Kontakt zwischen Elektrode und Stromableiter unterbrochen und somit ein weiteres Überladen der Batterie verhindert. Problematisch ist dabei, daß die Batterie im geladenen, instabilen Zustand verbleibt.
25
30
35

Eine externe Entladung ist, bedingt durch die irreversible Trennung der Kontakte, nicht mehr möglich.

5 Ziel ist es, durch Zugabe ausgewählter Additive im Fall des Überladens, also bei Potentialen größer der Ladespannung, einen Film auf die Kathode aufzubringen, der nach Ansprechen des Diskonekts kontrolliert mit der Kathode reagiert und somit durch interne Selbstentladung das „Überpotential“ abbaut.

10 Nachfolgend wird ein allgemeines Beispiel der Erfindung näher erläutert.

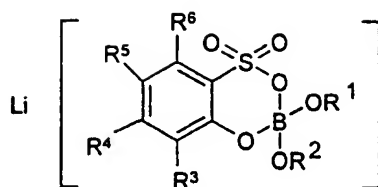
a) Verhalten der Additive bei niedrigen Potentialen

15 In einer Meßzelle mit einer Elektrode aus Lithium-Metall, Kohlenstoffen, Graphit, graphitischen Kohlenstoffen oder andere Lithium-Interkalations und Insertions-Verbindungen oder Legierungsverbindungen, einer Lithiumgegenelektrode und einer Lithiumreferenzelektrode werden jeweils 3-5 Zyklovoltammogramme hintereinander aufgenommen. Ausgehend vom Ruhepotential wird das Potential mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,01-1 mV/s auf 0 V gegen Li/Li⁺ erniedrigt und im weiteren Verlauf zurück auf das Ruhepotential gefahren.

25 Die Lade bzw. Entladekapazitäten Q_L bzw. Q_E ergeben sich durch numerische Integration der erhaltenen $I(t)$ -Kurven. Die Zyklisierausbeute erhält man aus dem Quotienten Q_L/Q_E .

30 Als Elektrolyte können Lösungen von $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$ oder $LiC(CF_3SO_2)_3$ und deren Mischungen in aprotischen Lösungsmitteln wie EC, DMC, PC, DEC, EC, PC, BC, VC, Cyclopentanone, Sulfolane, DMS, 3-Methyl-1,3-oxazolidine-2-on, DMC, DEC, γ -Butyrolacton, EMC, MPC, BMC, EPC, BEC, DPC, 1,2-Diethoxymethan, THF, 2-Methyltetrahydrofuran, 1,3-Dioxolan, Methylacetat, Ethylacetat und deren Mischungen verwendet werden. Die Elektrolyte können auch organische Isocyanate (DE 199 44 603) zur Herabsetzung des Wassergehaltes enthalten. Auch Lithiumkomplexsalze der Formel

35



5

wobei

10

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C_1 bis C_6), Alkoxygruppen (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,

15

oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen heterozyklischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C_1 bis C_6), Alkoxygruppen (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,

20

oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Hydroxylbenzoecarboxyl, Hydroxynaphthalincarboxyl, Hydroxylbenzoesulfonyl und Hydroxynaphthalinsulfonyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C_1 bis C_6), Alkoxygruppen (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,

25

R^3 - R^6 können jeweils einzeln oder paarweise, gegebenenfalls durch eine Einfach oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden, folgende Bedeutung haben:

30

1. Alkyl (C_1 bis C_6), Alkyloxy (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br)
2. ein aromatischer Ring aus den Gruppen

35

Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C₁ bis C₆), Alkoxygruppen (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann,

5 Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C₁ bis C₆), Alkoxygruppen (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann,

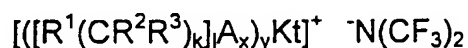
die über folgendes Verfahren (DE 199 32 317) dargestellt werden

10 a) 3-, 4-, 5-, 6-substituiertes Phenol (III) in einem geeigneten Lösungsmittel mit Chlorsulfonsäure versetzt wird,

b) das Zwischenprodukt (IV) aus a) mit Chlortrimethylsilan umgesetzt, filtriert und fraktioniert destilliert wird,

15 c) das Zwischenprodukt (II) aus b) mit Lithiumtetramethanolatborat(1-), in einem geeigneten Lösungsmittel umgesetzt und daraus das Endprodukt (I) isoliert wird, können im Elektrolyten enthalten sein.

20 Ebenso können die Elektrolyte Verbindungen der folgenden Formel (DE 199 41 566)



wobei

25

Kt= N, P, As, Sb, S, Se

A= N, P, P(O), O, S, S(O), SO₂, As, As(O), Sb, Sb(O)

R¹, R² und R³

30

gleich oder verschieden

H, Halogen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkyl C_nH_{2n+1}, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkenyl mit 1-18 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Doppelbindungen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkynyl mit 1-18 Kohlenstoffatomen und ei-

35

ner oder mehreren Dreifachbindungen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Cycloalkyl C_mH_{2m-1} , ein- oder mehrfach substituiertes und/oder unsubstituiertes Phenyl, substituiertes und/oder unsubstituiertes Heteroaryl,

5

A kann in verschiedenen Stellungen in R^1 , R^2 und/oder R^3 eingeschlossen sein,

10

Kt kann in cyclischen oder heterocyclischen Ring eingeschlossen sein,

die an Kt gebundenen Gruppen können gleich oder verschieden sein

mit

15

$n = 1-18$

$m = 3-7$

$k = 0, 1-6$

20

$l = 1$ oder 2 im Fall von $x=1$ und 1 im Fall $x=0$

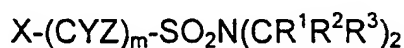
$x = 0, 1$

$y = 1-4$

25

bedeuten, enthalten.

Aber auch Elektrolyte enthaltend Verbindungen der allgemeinen Formel (DE 199 53 638)



30

mit

X H, F, Cl, C_nF_{2n+1} , C_nF_{2n-1} , $(SO_2)_kN(CR^1R^2R^3)_2$

Y H, F, Cl

35

Z H, F, Cl

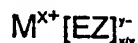
R^1, R^2, R^3 H und/oder Alkyl, Fluoralkyl, Cycloalkyl

m 0-9 und falls $X=H$, $m \neq 0$

n 1-9

k 0, falls $m=0$ und $k=1$, falls $m=1-9$,

sowie Komplexsalze der allgemeinen Formel (DE 199 51 804)



worin bedeuten:

x, y 1, 2, 3, 4, 5, 6

M^{x+} ein Metallion

E einer Lewis-Säure, ausgewählt aus der Gruppe

$BR^1R^2R^3$, $AlR^1R^2R^3$, $PR^1R^2R^3R^4R^5$, $AsR^1R^2R^3R^4R^5$, $VR^1R^2R^3R^4R^5$,

R^1 bis R^5 gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbildung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

eines Halogens (F, Cl, Br),

eines Alkyl- oder Alkoxyrestes (C_1 bis C_8) der teilweise oder vollständig durch F, Cl, Br substituiert sein kann,

eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C_1 bis C_8) oder F, Cl, Br substituiert sein kann

eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen heterozyklischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C_1 bis C_8) oder F, Cl, Br substituiert sein kann, haben können und

Z OR^6 , NR^6R^7 , $CR^6R^7R^8$, OSO_2R^6 , $N(SO_2R^6)(SO_2R^7)$,
 $C(SO_2R^6)(SO_2R^7)(SO_2R^8)$, $OCOR^6$, wobei

5 R^6 bis R^8 gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine
Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, je-
weils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

eines Wasserstoffs oder die Bedeutung wie R^1 bis R^5 haben, können
verwendet werden.

10 Diese Elektrolyte können in elektrochemischen Zellen eingesetzt
werden, mit Kathoden aus gängigen Lithium-Interkalations und Inser-
tionsverbindungen aber auch mit Kathodenmaterialien, die aus Lithi-
um-Mischoxid-Partikel bestehen, die mit einem oder mehreren Me-
talloxiden (DE 199 22 522) oder Polymeren (DE 199 46 066) be-
15 schichtet sind.

Es werden 0% zur Kontrolle und zwischen 0,1 und 10% (bezogen auf
die Gesamtmasse Leitsalz) Additive aus der Gruppe der organischen
Alkalisalze zugegeben. Besonders bevorzugt sind Additive aus der
20 Gruppe der organischen Alkaliborate oder Alkalialkoholate bzw.
Tetraalkylammoniumborate und -alkoholate. Vorzugsweise werden
zwischen 0,1 und 7 % Additive dem Leitsalz zugegeben.

Bei der Auswertung der Meßkurven wird deutlich, daß sich das Addi-
25 tiv bei Potentialen von ca. 900-1000 mV gegen Li/Li^+ reduktiv zer-
setzt.

Durch die Reduktion des Additivs wird im 1. Zyklus mehr Kapazität,
im Vergleich zu herkömmlichen Systemen, verbraucht. Spätestens
nach dem 3. Zyklus erhält man jedoch signifikant höhere Zyklisier-
30 ausbeuten als ohne Additiv.

b) Verhalten der Additive bei hohen Potentialen

35 In einer Meßzelle mit Edelstahl, Platin- bzw. Goldarbeitselektrode,
Lithiumgegenelektrode und Lithiumreferenzelektrode wurden jeweils
3-5 Zyklovoltammogramme hintereinander aufgenommen. Hierzu
wurde ausgehend vom Ruhepotential das Potential zuerst mit einer

Vorschubgeschwindigkeit von 1 mV/s bis 100 mV/s auf Spannungen größer als das jeweilige Zersetzungspotential des entsprechenden Additivs gegen Li/Li^+ erhöht und im weiteren Verlauf zurück auf das Ruhepotential gefahren.

5

Abhängig vom Oxidationspotential werden die Additive im ersten Zyklus bei Potentialen zwischen 3 V und 5 V gegen Li/Li^+ oxidiert. Diese Oxidation führt jedoch nicht wie bei den herkömmlichen Salzen wie LiPF_6 , Li-Imid oder Li-Methanid zu einem andauernden Stromanstieg, sondern nach Durchlaufen eines Maximums mit relativ geringen Strömen zu einem Aufbau einer passivierenden Deckschicht auf der Arbeitselektrode.

10

15

Als Elektrolyte können Lösungen von LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ oder $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ und deren Mischungen in aprotischen Lösungsmitteln wie EC, DMC, PC, DEC, EC, PC, BC, VC, Cyclopentanone, Sulfolane, DMS, 3-Methyl-1,3-oxazolidine-2-on, DMC, DEC, γ -Butyrolacton, EMC, MPC, BMC, EPC, BEC, DPC, 1,2-Diethoxymethan, THF, 2-Methyltetrahydrofuran, 1,3-Dioxolan, Methylacetat, Ethylacetat und deren Mischungen verwendet werden. Es werden 0% zur Kontrolle und zwischen 0,1 und 10% (bezogen auf die Gesamtmasse Leitsalz) Additive aus der Gruppe der organischen Alkalisalze zugegeben. Besonders bevorzugt sind Additive aus der Gruppe der organischen Alkaliborate oder Alkalialkoholate. Besonders bevorzugt werden zwischen 0,1 und 7 % Additive dem Leitsalz zugegeben.

20

25

c) Eigenschaften der oxidativ gebildeten Deckschicht

30

In einer Meßzelle mit Edelstahlarbeitselektrode, Lithiumgegenelektrode und Lithiumreferenzelektrode werden jeweils 3-5 Zyklovoltammogramme hintereinander aufgenommen. Ausgehend vom Ruhepotential wird das Potential zuerst mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s-20 mV/s auf Werte größer als das jeweilige Zersetzungspotential der entsprechenden Additive erhöht. Hierbei wird eine Deckschicht auf der Elektrode abgeschieden. Im weiteren Verlauf erniedrigt man das Potential auf Werte kleiner 0V gegen Li/Li^+ , wodurch

35

eine Lithiumabscheidung auf der Edelstahlelektrode initiiert wird. Lithium-Ionen müssen hierzu durch den gebildeten Film wandern. Um auszuschließen, daß sich die Deckschicht bei diesem Vorgehen löst, wurde das Potential erneut auf Werte größer als das jeweilige Zersetzungspotential der angegebenen Salze erhöht. In dem Elektrolyten ist eine Lithiumzyklisierung (erkennbar an den Abscheide- und Auflösepeaks bei niedrigen Potentialen) möglich. Desweiteren wird die Deckschicht durch das gewählte Verfahren nicht aufgelöst, da sonst im zweiten und allen folgenden Zyklen eine Oxidation des verwendeten Salzes bei den oben angegebenen Potentialen detektierbar sein müßte.

d) Die Aufbringung einer Deckschicht auf bestimmte Kathodenmaterialien

Besonders interessant sind LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ -Kathoden. In einer Meßzelle wird eine Arbeitselektrode mit einer der hier angegebenen Zusammensetzung, Lithiumgegenelektrode und Lithiumreferenzelektrode verwendet.

Als Elektrolyte können Lösungen von LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ oder $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ und deren Mischungen in aprotischen Lösungsmitteln wie EC, DMC, PC, DEC, EC, PC, BC, VC, Cyclopentanone, Sulfolane, DMS, 3-Methyl-1,3-oxazolidine-2-on, DMC, DEC, γ -Butyrolacton, EMC, MPC, BMC, EPC, BEC, DPC, 1,2-Diethoxymethan, THF, 2-Methyltetrahydrofuran, 1,3-Dioxolan, Methylacetat, Ethylacetat und deren Mischungen verwendet werden. Es werden 0% zur Kontrolle und zwischen 0,1 und 10% (bezogen auf die Gesamtmasse Leitsalz) Additive aus der Gruppe der organischen Alkalisalze zugegeben. Besonders bevorzugt sind Additive aus der Gruppe der organischen Alkaliborate oder Alkalialkoholate. Vorzugsweise werden zwischen 0,1 und 7 % Additive dem Leitsalz zugegeben.

Ausgehend vom Ruhepotential werden die Kathoden zuerst vollständig gegen Li/Li^+ geladen.

Die Kathode wird anschließend überladen. Hierbei erreicht die Spannung einen durch die Meßanordnung vorgegebenen oberen Wert. Schaltet man nun den Potentiostaten/Galvanostaten ab, fällt das Potential sehr schnell ab.

5

Im Vergleich zur Referenz erfolgt bei den erfindungsgemäßen Elektrolyten mit Additiven der Potentialanstieg im Bereich 4.3-6 V gegen Li/Li⁺ langsamer. Diese läßt sich durch eine gewünschte Zersetzung des Additivs und dadurch bedingte Deckschichtbildung erklären.

10

Nach der Abschaltung des Potentiostaten/Galvanostaten (es wird ein Auslösen des Diskonektors simuliert) fällt in beiden Elektrolyten das Potential der Kathode schnell ab.

15

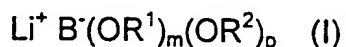
Im Fall des Elektrolyten ohne Additiv pendelt sich das Potential auf Werte um 4,2-4,3 V gegen Li/Li⁺ ein. Die Kathode verbleibt demnach im geladenen, energiereichen Zustand.

20

Im Gegensatz dazu bewirkt die Zugabe von Additiven ein Absinken des Potentials. Das Potential entspricht dann dem Ruhepotential einer ungeladenen Elektrode. Dies spricht dafür, daß Additive bzw. der durch die Zersetzung des Additivs gebildete Film in der Lage ist, durch eine interne Selbstentladung das „Überpotential“ kontrolliert abzubauen und somit die Batterie nach Auslösen einer Sicherung (z.B. Diskonekt) in einen energiearmen Zustand zu überführen.

25

Erfindungsgemäß sind als Additive Verbindungen folgender Formel besonders geeignet:



worin,

30

m und p 0, 1, 2, 3 oder 4 mit m+p=4 und R¹ und R² gleich oder verschieden sind,

gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind,

35

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung einer aromatischen oder aliphatischen Carbon- oder Sulfonsäure haben, oder

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben oder

5 jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines heterocyclischen aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Bipyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben oder

10 jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung einer aromatischen Hydroxysäure aus der Gruppe aromatischer Hydroxy-Carbonsäuren oder aromatischer Hydroxy-Sulfonsäuren, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben und

15 Hal F, Cl oder Br
und

A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis dreifach halogeniert sein kann.

20 Besonders geeignet sind auch Verbindungen folgender Formel:



worin R

25 die Bedeutung einer aromatischen oder aliphatischen Carbon- oder Sulfonsäure hat, oder

30 die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, hat oder

die Bedeutung eines heterocyclischen aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Bipyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch A oder Hal substituiert sein kann, hat oder

35 die Bedeutung einer aromatischen Hydroxysäure aus der Gruppe aromatischer Hydroxy-Carbonsäuren oder aromatischer Hydroxy-

Sulfonsäuren, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann,

hat und

5 Hal F, Cl oder Br
und

A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis dreifach halogeniert sein kann.

10 Als besonders bevorzugte Additive sind Lithium-bis[1,2-benzen-
diolato(2-)O,O']borat(1-), Lithium-bis[3-fluoro-1,2-benzendio- la-
to(2-)O,O']borat(1-), Lithium-bis[2,3-naphthalindiolato(2-)O,O'] bo-
rat(1-), Lithium-bis[2,2'-biphenyldiolato(2-)O,O']borat(1-), Lithium-
bis[salicylato(2-)O,O']borat(1-), Lithium-bis[2-olato-benzensulfonato
15 (2-)O,O']borat(1-), Lithium-bis[5-fluoro-2-olato-benzensulfonato
(2-)O,O']borat, Lithiumphenolat und Lithium-2,2-biphenolat zu nen-
nen.

Erfindungsgemäß sind als Additive auch Verbindungen der Formel
20 (III) geeignet, die ähnliche Eigenschaften wie die Verbindungen der
Formel (I) und (II) zeigen:



25 wobei

w, x, y, z 0, 1, 2, 3 oder 4 mit $w+x+y+z=4$ sein kann und

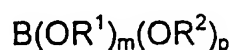
R'_w , R''_x , R'''_y und R''''_z gleich oder verschieden sind,

jeweils die Bedeutung eines

30 Alkyls mit 1 bis 8 C-Atomen, das jeweils ein- bis dreifach halogeniert
sein kann, haben

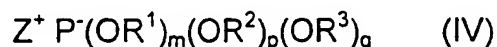
und

A^- OR^1 oder



35

- worin,
 m und p 0, 1, 2, 3 oder 4 mit $m+p=4$ und
 R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind,
- 5 gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind,
- jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carbon-, Dicarbon- oder Sulfonsäurerestes haben, oder
- 10 jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben oder
- 15 jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines heterocyclischen aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Bipyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben oder
- 20 jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung einer aromatischen Hydroxysäure aus der Gruppe aromatischer Hydroxy-Carbonsäuren oder aromatischer Hydroxy-Sulfonsäuren, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben und
- 25 Hal F, Cl oder Br und
- A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das jeweils ein- bis dreifach halogeniert sein kann.
- 30 Erfindungsgemäß sind als Additive auch Verbindungen folgender Formel geeignet:



- 35 mit
 Z^+ Li^+ oder $[NR^wR^xR^yR^z]^+$,
 wobei

- w, x, y, z 0, 1, 2, 3 oder 4 mit $w+x+y+z=4$ sein kann und R'_w , R''_x , R'''_y und R''''_z gleich oder verschieden sind, jeweils die Bedeutung eines Alkyls mit 1 bis 8 C-Atomen, das jeweils ein- bis dreifach halogeniert sein kann, haben
- 5 und mit m, p und q 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 mit $m+p+q=6$ R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind,
- 10 jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carbon-, Dicarbon- oder Sulfonsäurerestes haben, oder
- 15 jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben oder
- 20 jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines heterocyclischen aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Bipyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben oder
- 25 jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung einer aromatischen Hydroxysäure aus der Gruppe aromatischer Hydroxy-Carbonsäuren oder aromatischer Hydroxy-Sulfonsäuren, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben und
- 30 Hal F, Cl oder Br und
- A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das jeweils ein- bis dreifach halogeniert sein kann, bedeuten.
- 35 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

BeispieleBeispiel 1

In einer Meßzelle mit Graphitanode (SFG 44 mit PVDF-Binder) Lithiumgegenelektrode und Lithiumreferenzelektrode wurden jeweils 3 Zyklovoltammogramme hintereinander aufgenommen. Hierzu wurde ausgehend vom Ruhepotential das Potential zuerst mit einer Vorschubsgeschwindigkeit von 0,1 mV/s auf 0 V gegen Li/Li⁺ erniedrigt und im weiteren Verlauf zurück auf das Ruhepotential gefahren.

Als Elektrolyte wurden Lösungen von LiPF₆ in EC/DMC (1:1) verwendet, die 0% (Kontrolle), 1% und 5% (bezogen auf die Masse LiPF₆) Lithium-bis[salicylato(2-)O,O']borat(1-) (kurz: Lithium-Salborat) enthalten.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 sowie in den Abbildungen 1, 2 und 3 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Ausbeuten der Zyklisierung an Graphit

Elektrolyt	Ausbeute 1. Zyklus	Ausbeute 3. Zyklus
1M LiPF ₆ in EC/DMC (1:1)	71,7 %	90,5 %
1M LiPF ₆ in EC/DMC (1:1) + 1% Lithium-bis[salicylato (2-)O,O']borat(1-)	69,5 %	95,5 %
1M LiPF ₆ in EC/DMC (1:1) + 5% Lithium-bis[salicylato (2-)O,O']borat(1-)	61,3 %	95,1 %

Aus den Abbildungen 1 und 2 ist klar erkennbar, daß sich das Additiv kurz vor der Filmbildung durch Ethylencarbonat zersetzt. Das Reduktionspotential kann zu ca. 900-1000 mV gegen Li/Li⁺ abgegeben werden.

5

Durch die Reduktion des Additivs wird im ersten Zyklus etwas mehr an Kapazität verbraucht. Dieser Nachteil wird ab dem 3. Zyklus ausgeglichen. Man erhält signifikant höhere Zyklisierausbeuten.

10

Beispiel 2

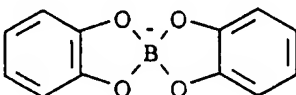
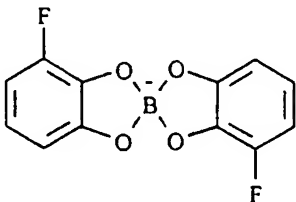
Passivierung der Kathode

15

Es wurden Lithiumsalze gefunden, die sich aktiv an dem Aufbau einer passivierenden Deckschicht auf der Kathode beteiligen. Die gebildete Deckschicht ist dabei für Lithium-Ionen durchlässig.

Tabelle 2: Ausgewählte Lithiumsalze

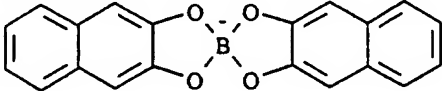
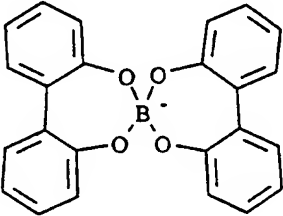
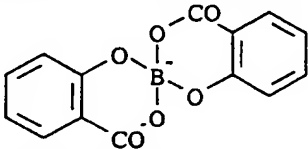
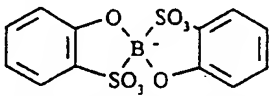
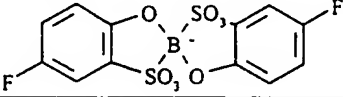
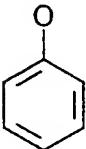
20

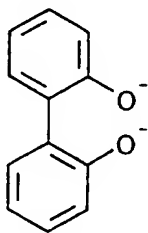
Anion	E _{ox} vs. Li/Li ⁺ [V]
Bis[1,2-benzendiolato(2-)O,O']borat(1-) 	3,6
Bis[3-fluoro-1,2-benzendiolato (2-)O,O'] borat(1-) 	3,75

25

30

35

5	<p>Bis[2,3-naphthalindiolato(2-)O,O'] borat(1-)</p> 	3,8
10	<p>Bis[2,2'-biphenyldiolato(2-)O,O'] borat(1-)</p> 	4,1
15	<p>Bis[salicylato(2-)O,O']borat(1-)</p> 	4,5
20	<p>Bis[2-olato-benzensulfonato(2-)O,O'] borat(1-)</p> 	4,3
25	<p>Bis[5-fluoro-2-olato-benzensulfonato (2-)O,O']borat</p> 	4,5
30	<p>Phenolat</p> 	3,5

5	2,2-Biphenolat 	3,7
---	---	-----

10 2a) Experimente an Platinelektroden

15 In einer Meßzelle mit Edelstahl, Platin- bzw. Goldarbeitselektrode, Lithiumgegenelektrode und Lithiumreferenzelektrode wurden jeweils 5 Zyklovoltammogramme hintereinander aufgenommen. Hierzu wurde ausgehend vom Ruhepotential das Potential zuerst mit einer Vorschubsgeschwindigkeit von 10 mV/s bzw. 20 mV/s auf 5 V gegen Li/Li^+ erhöht und im weiteren Verlauf zurück auf das Ruhepotential gefahren.

20 Es zeigt sich für die in Tabelle 2 angegebenen Salze folgender charakteristische Verlauf. Abhängig vom Oxidationspotential werden die angegebenen Salze bei Potentialen zwischen 3,5 und 4,5V gegen Li/Li^+ oxidiert. Diese Oxidation führt jedoch nicht wie bei anderen Salzen wie LiPF_6 , Li-Imid oder Li-Methanid zu einem andauernden Stromanstieg, sondern nach Durchlaufen eines Maximums mit relativ geringen Strömen zu einem Aufbau einer passivierenden Deckschicht auf der Arbeitselektrode. Abbildung 4 zeigt dies am Beispiel des Lithium-bis[2-olato-benzensulfonato(2-)-O,O']borat(1-).

2b) Eigenschaften der gebildeten Deckschicht

30 In einer Meßzelle mit Edelstahlarbeitselektrode, Lithiumgegenelektrode und Lithiumreferenzelektrode wurden jeweils 5 Zyklovoltammogramme hintereinander aufgenommen. Hierzu wurde ausgehend vom Ruhepotential das Potential zuerst mit einer Vorschubsgeschwindigkeit von 10 mV/s –20 mV/s auf Werte größer als das jeweilige Zersetzungspotential der angegebenen Salze erhöht. Hierbei wird eine Deckschicht auf der Elektrode abgeschieden. Im weiteren Verlauf er-

niedrigt man das Potential auf Werte kleiner 0V gegen Li/Li^+ , wodurch eine Lithiumabscheidung auf der Edelstahlelektrode initiiert wird. Lithium-Ionen müssen hierzu durch den gebildeten Film wandern. Um auszuschließen, daß sich die Deckschicht bei diesem Vorgehen löst, wurde das Potential erneut auf Werte größer als das jeweilige Zersetzungspotential der angegebenen Salze erhöht. Abbildung 5 zeigt stellvertretend die erhaltenen Ergebnisse für Lithium-bis[2-olato-benzensulfonato(2-)O,O']borat(1-). In dem Elektrolyten ist eine Lithiumzyklisierung möglich. Dies ist an den Abscheide- und Auflösepeaks bei niedrigen Potentialen erkennbar. Desweiteren wird die Deckschicht durch das gewählte Verfahren nicht aufgelöst, da sonst im zweiten und allen folgenden Zyklen eine Oxidation des verwendeten Salzes bei den oben angegebenen Potentialen detektierbar sein müßte.

Beispiel 3

In Knopfzellen mit metallischer Lithiumanode und LiCoO_2 werden Zyklierungsexperimente durchgeführt. Als Elektrolyt wurde Lösungen von LiPF_6 in EC/DMC (1:1) verwendet, die 0% (Kontrolle), 1 % und 5 % (bezogen auf die Masse LiPF_6) Lithium-bis[salicylato(2-)O,O'] borat(1-) enthalten.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3, 4 und 5 zusammengefaßt.

Tabelle 3: System 1M LiPF_6 in EC/DMC (1:1)

Zyklusnummer	Ladekapazität [mAh/g]	Entladekapazität [mAh/g]
1	164,6	153,4
2	155,1	153,6
3	155,0	153,8

Tabelle 4: System 1M LiPF₆ in EC/DMC (1:1) + 1 % Lithium-bis[salicylato(2-)O,O'] borat(1-)

5

10

Zyklusnummer	Ladekapazität [mAh/g]	Entladekapazität [mAh/g]
1	164,0	153,7
2	155,2	153,0
3	154,0	152,8
4	153,4	152,5

15

Tabelle 5: System 1M LiPF₆ in EC/DMC (1:1) + 5 % Lithium-bis[salicylato(2-)O,O'] borat(1-)

20

25

Zyklusnummer	Ladekapazität [mAh/g]	Entladekapazität [mAh/g]
1	163,4	149,8
2	151,0	148,9
3	149,5	148,1
4	148,4	147,1

30

Aus den angegebenen Werte ist ersichtlich, daß ein Zusatz von 1 % Borat keinen negativen Einfluß auf die Performance der verwendeten Kathode hat.

35

Beispiel 4

Verhalten des Additivs Lithium-bis[salicylato(2-)O,O'] borat(1-) beim Überladen

5 In einer Meßzelle mit LiCoO_2 -Arbeitselektrode Lithiumgegenelektrode und Lithiumreferenzelektrode wurde folgender Meßzyklus aufgenommen.

10 Als Elektrolyt wurden Lösungen von LiPF_6 in EC/DMC (1:1) verwendet, die 0 % (Referenz) bzw. 1,5 % Lithium-bis[salicylato (2-)O,O'] borat(1-) enthalten.

Ausgehend vom Ruhepotential wurde die Kathode zuerst mit einer Laderate von C/15 - C/18 bis auf 4,3 V gegen Li/Li^+ geladen.

15 Anschließend wurde die Kathode mit einer Laderate von C/5 überladen. Hierbei erreicht die Spannung einen vorgegebenen oberen Wert von 6V gegen Li/Li^+ . Schaltet man nun den Potentiostaten/Galvanostaten ab, fällt das Potential sehr schnell ab.

20 Vergleich der Kurven (Abbildungen 6 und 7):

Im Vergleich zur Referenz erfolgt der Potentialanstieg in Bereich 4.3-6 V gegen Li/Li^+ beim Lithium-bis[salicylato(2-)O,O'] borat(1-) enthaltenen Elektrolyten langsamer. Dieses läßt sich durch eine gewünschte Zersetzung des Additivs und die dadurch bedingte Deckschichtbildung erklären.

25

Nach Abschalten des externen Potentiostaten/Galvanostaten, ein Auslösen des Diskonektors wird damit simuliert, fällt in beiden Elektrolyten das Potential der Kathode schnell ab.

30

Im Fall des Elektrolyten ohne Additiv pendelt sich das Potential auf Werte um 4,2-4,3 V gegen Li/Li^+ ein. Die Kathode verbleibt im geladenen, energiereichen Zustand.

35 Im Gegensatz dazu bewirkt eine Zugabe von Lithium-bis[salicylato (2-)O,O']borat(1-) ein Absinken des Potentials auf Werte um 3,7 V

gegen Li/Li^+ . Dies entspricht dem Ruhepotential einer ungeladenen LiCoO_2 -Elektrode. Dies spricht dafür, daß Lithium-bis[salicylato (2-)O,O']borat(1-) bzw. der durch die Zersetzung des Additives gebildete Film in der Lage ist, durch eine interne Selbstentladung das „Überpotential“ kontrolliert abzubauen und somit die Batterie nach Auslösen einer Sicherung (z.B. Diskonekt) in einen energiearmen Zustand zu überführen.

10 Beispiel 5

In Knopfzellen mit metallischer Lithiumanode und LiMn_2O_4 werden Zyklisierungsexperimente durchgeführt. Als Elektrolyt werden Lösungen von LiPF_6 in EC/DMC (1:1) verwendet, die 0% (Kontrolle) und 0,2% (bezogen auf die Masse des Elektrolyten) Lithium-bis[2,2'biphenyldiolato(2-)O,O']borat(1-) enthalten.

Tabelle 6: System 1M LiPF_6 in EC/DMC (1:1)

Zyklusnummer	Ladekapazität [mAh/g]	Entladekapazität [mAh/g]
1	119,8	112,5
2	111,8	111,6
3	111,0	110,3
4	109,8	110,2
5	111,5	110,8
6	109,6	109,0
7	108,7	108,8
8	108,7	108,8

9	109,0	108,7
10	108,1	107,7

5

Tabelle 7: System 1M LiPF₆ in EC/DMC (1:1) + 0,2% Lithium-bis[2,2'biphenyldiolato(2-)O,O']borat(1-)

10

15

20

25

Zyklusnummer	Ladekapazität [mAh/g]	Entladekapazität [mAh/g]
1	130,5	119,8
2	118,4	117,0
3	118,6	117,4
4	117,7	116,5
5	116,5	115,5
6	116,9	114,8
7	116,4	114,4
8	114,5	113,4
9	113,8	112,8
10	113,9	113,6

30

Aus den angegebenen Werten ist ersichtlich, daß ein Zusatz von 0,2% Lithium-bis[2,2'biphenyldiolato(2-)O,O']borat(1-) einen signifikanten, positiven Einfluß auf die Performance der verwendeten Kathode hat.

35

Patentansprüche

5

1. Elektrolyt, bestehend aus einem in aprotischen Lösungsmitteln gelösten lithiumhaltigen anorganischen Leitsalz oder lithiumhaltigen organischen Leitsalz aus der Gruppe der Methanide, Triflate und Imide dadurch gekennzeichnet, daß er mindestens ein organisches Alkalisalz als Additiv enthält.

10

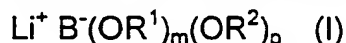
2. Elektrolyt gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Additive aus der Gruppe der organischen Alkaliborate oder Alkalialkoholate sind.

15

3. Elektrolyt gemäß der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Additive aus der Gruppe der organischen Lithiumborate oder Lithiumalkoholate sind.

20

4. Elektrolyt gemäß der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Additive Lithiumborate der Formel,



sind, worin,

m und p 0, 1, 2, 3 oder 4 mit $m+p=4$ und

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind,

25

gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind,

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carbon-, Dicarbon- oder Sulfonsäurerestes haben, oder

30

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben oder

35

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines heterocyclischen aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Bipyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben oder

5 jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung einer aromatischen Hydroxysäure aus der Gruppe aromatischer Hydroxy-Carbonsäuren oder aromatischer Hydroxy-Sulfonsäuren, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann,

10 haben und

Hal F, Cl oder Br

und

15 A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis dreifach halogeniert

sein kann, bedeuten.

5. Elektrolyt gemäß der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Additive Lithiumalkoholate der Formel,

20
$$\text{Li}^+ \text{OR}^- \text{ (II)}$$

sind, worin R

die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carbon-, Di-carbon- oder Sulfonsäurerestes hat, oder

25 die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, hat oder

30 die Bedeutung eines heterocyclischen aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Bipyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch A oder Hal substituiert sein kann, hat oder

35 die Bedeutung einer aromatischen Hydroxysäure aus der Gruppe aromatischer Hydroxy-Carbonsäuren oder aromatischer Hydroxy-Sulfonsäuren, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann,

hat und

Hal F, Cl, oder Br,

und

5

A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis dreifach halogeniert sein kann.

10

6. Elektrolyt gemäß der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Additive ausgewählt sind aus der Gruppe: Lithium-bis[1,2-benzendiolo(2-)O,O']borat(1-), Lithium-bis[3-fluoro-1,2-benzendiolo(2-)O,O']borat(1-), Lithium-bis[2,3-naphthalindiolo(2-)O,O']borat(1-), Lithium-bis[2,2'-biphenyldiolo(2-)O,O']borat(1-), Lithium-bis[salicylato(2-)O,O']borat(1-), Lithium-bis[2-olatobenzensulfonato(2-)O,O']borat(1-), Lithium-bis[5-fluoro-2-olato-benzensulfonato(2-)O,O']borat, Lithiumphenolat und Lithium-2,2-biphenolat, Lithium-bis[oxalato(2-)O,O']borat, Lithium-bis[molonato(2-)O,O']borat.

15

20

7. Elektrolyt gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Additive in Konzentrationen zwischen 0,1 und 10% der Masse des Elektrolyten enthalten sind.

25

8. Elektrochemische Zelle bestehend aus Kathode, Anode, Separator und Elektrolyt, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Elektrolyten gemäß der Ansprüche 1 bis 7 enthält.

30

9. Verwendung von organischen Alkalisalzen in elektrochemischen Zellen zur Verbesserung der Zyklisierbarkeit der Anode und/oder Kathode, bestehend aus Lithium-Metall, Graphit, graphitischen Kohlenstoff, Kohlenstoff oder andere Lithium-Interkalations- und Insertions-Verbindungen oder Legierungsverbindungen, durch den Aufbau einer Deckschicht vor der Einlagerung von Lithiumionen im Fall von Interkalationsverbindungen bzw. Abscheidung von Lithium im Fall von metallischen Anoden.

35

10. Verwendung von organischen Alkalisalzen in elektrochemischen Zellen zur Erhöhung der Sicherheit im Fall der Überladung durch

den Aufbau einer Deckschicht auf einer aus $\text{Li}(\text{MnMe}_z)_2\text{O}_4$, $\text{Li}(\text{CoMe}_z)\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{CoNiMe}_z)\text{O}_2$ oder anderen Lithium-Interkalations- und Insertions-Verbindungen bestehenden Kathode.

- 5 11. Verwendung von organischen Alkalisalzen in elektrochemischen Zellen zur Verbesserung der Sicherheit bei hoher thermischer Belastung durch den Aufbau einer glasartigen, polymeren Schicht, während der thermischen Zersetzung des Additivs.
- 10 12. Verwendung von organischen Alkalisalzen als Additiv in elektrochemischen Zellen, Batterien und sekundären Lithiumbatterien.
13. Verwendung von organischen Alkalisalzen als Additiv in Kombination mit anderen Lithiumsalzen in sekundären Lithiumbatterien.
- 15 14. Verwendung nach einem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Alkalisalze aus der Gruppe der organischen Alkaliborate und Alkalialkoholate ausgewählt wird.

20

25

30

35

Abb. 1

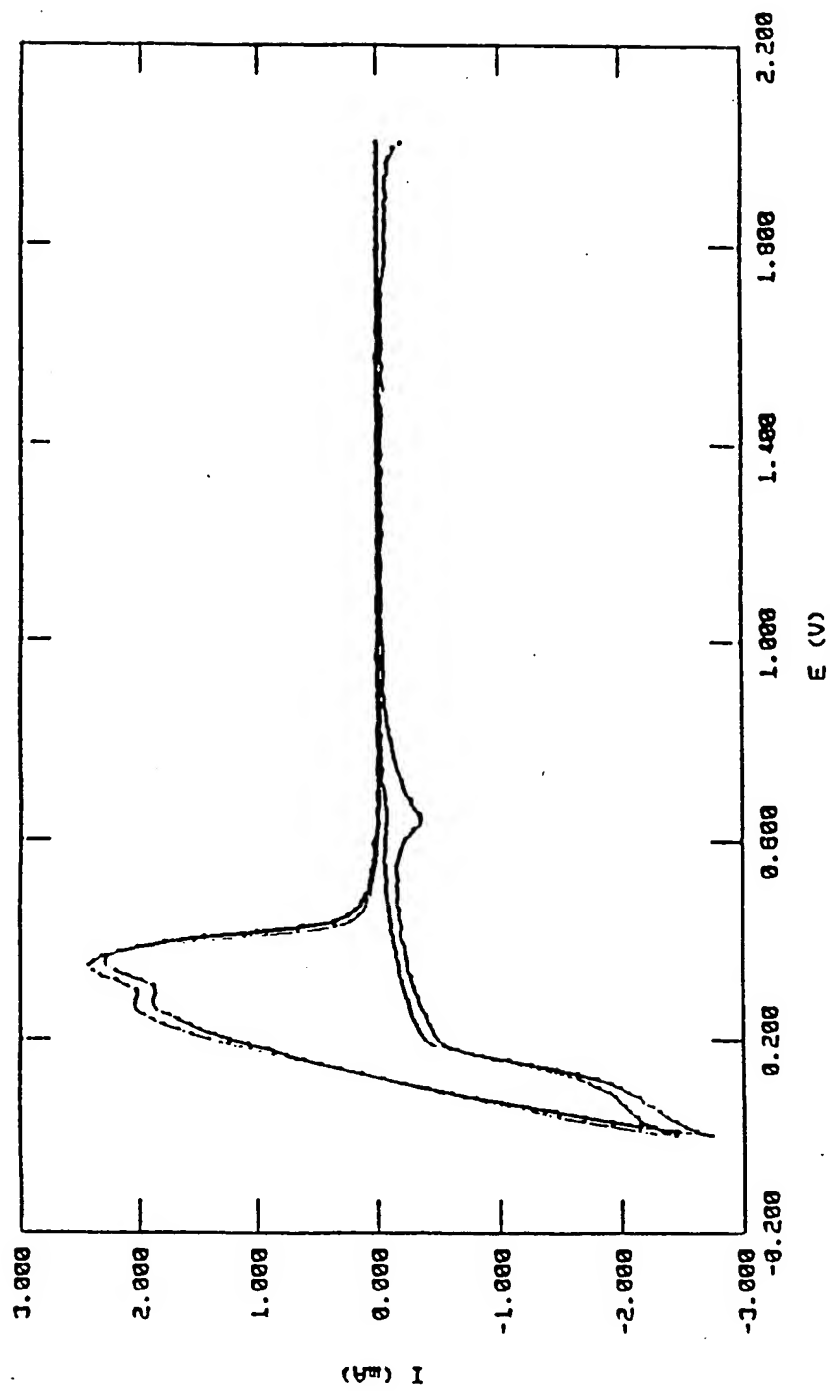


Abb. 2

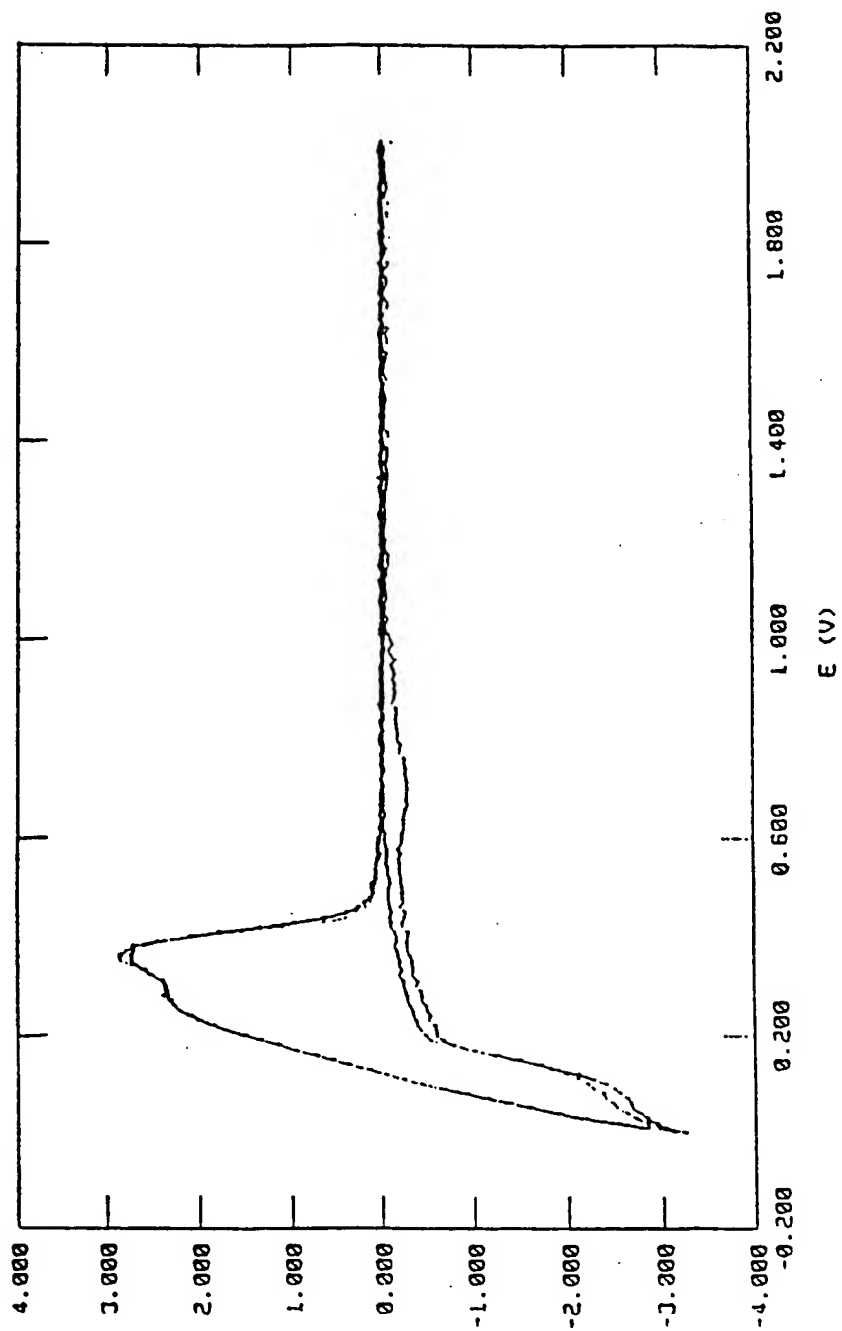


Abb. 3

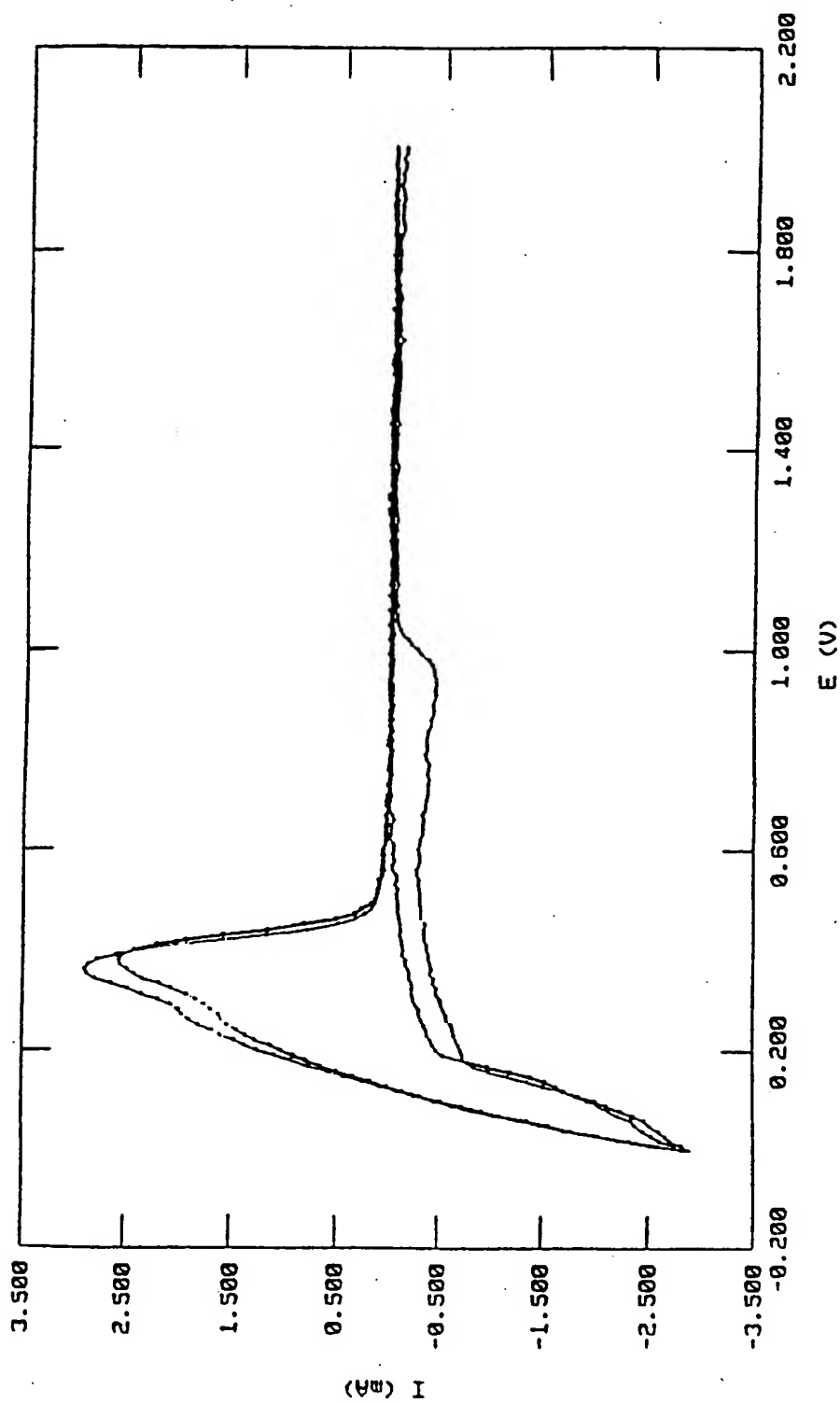


Abb. 4

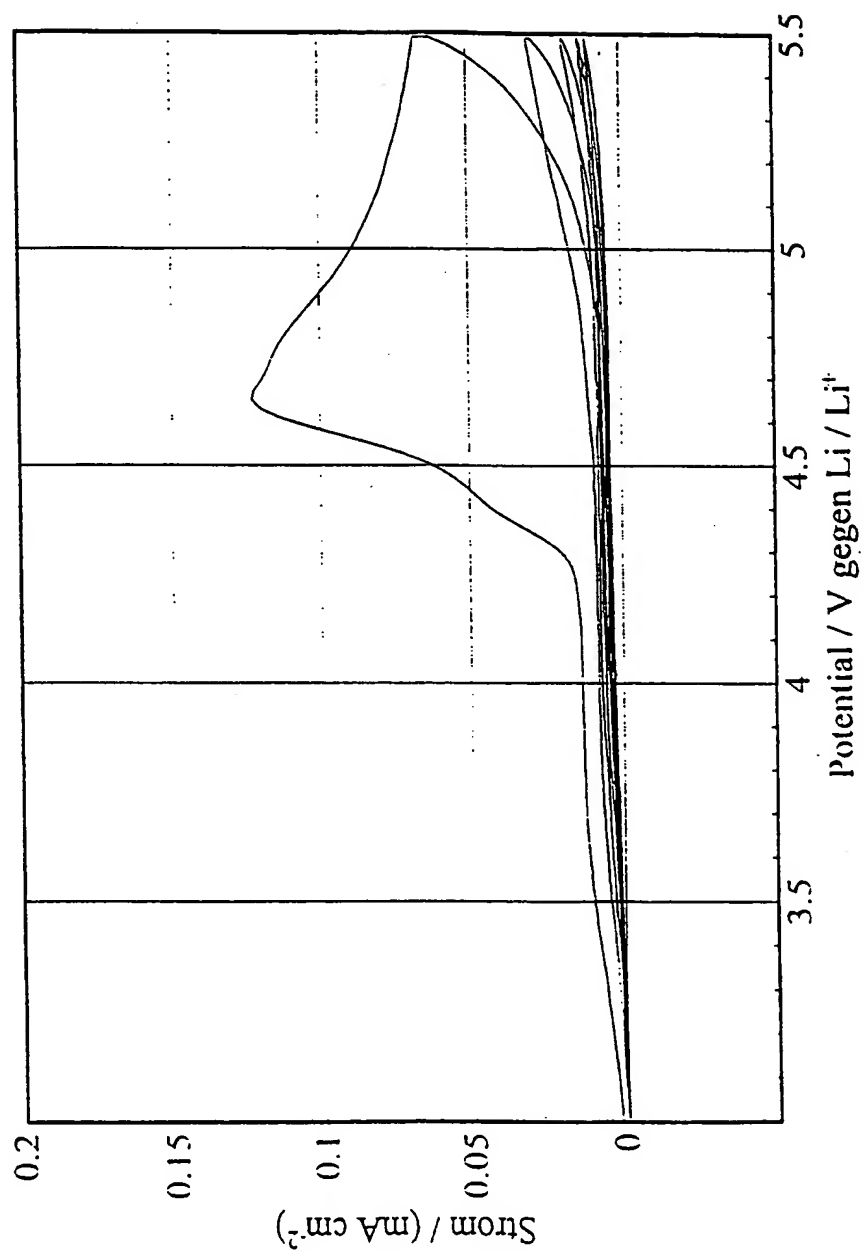


Abb. 5

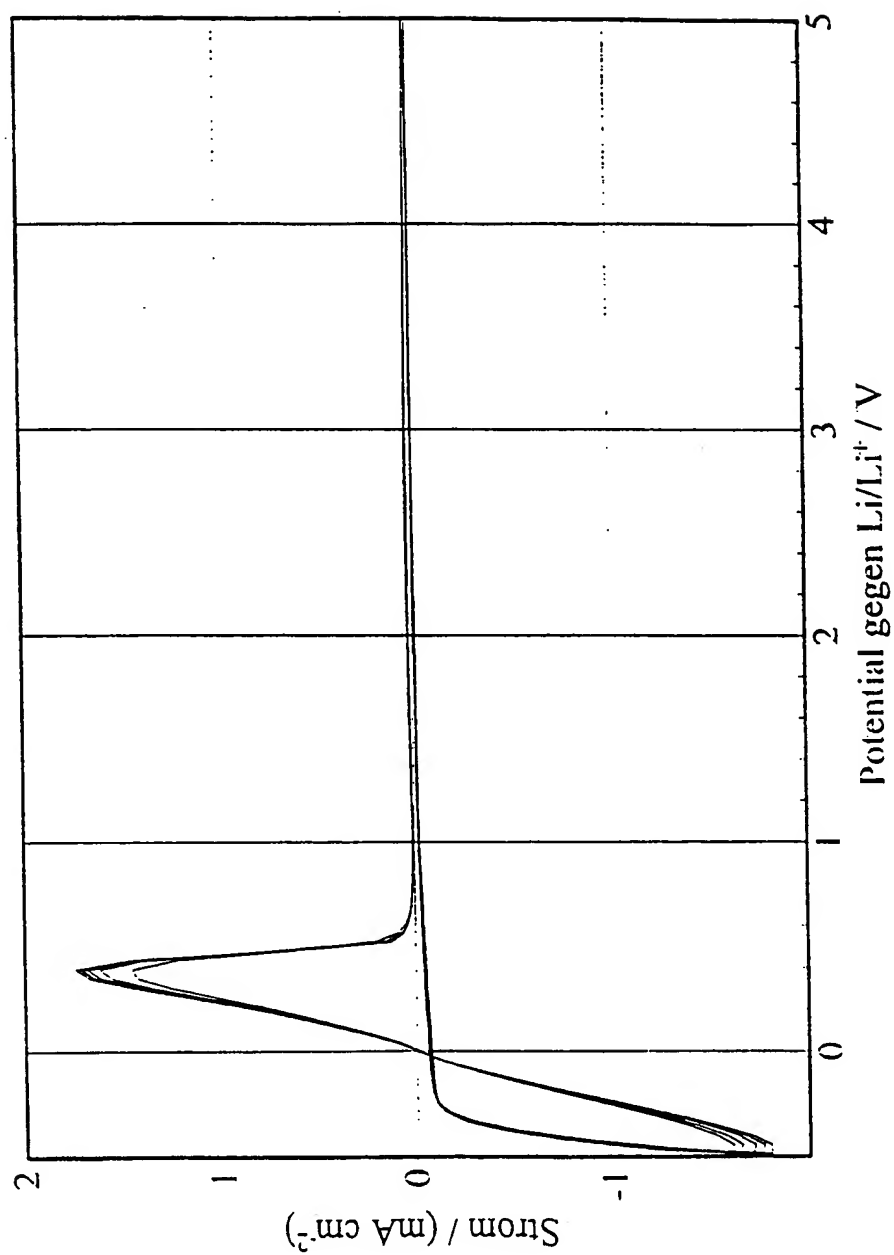


Abb. 6

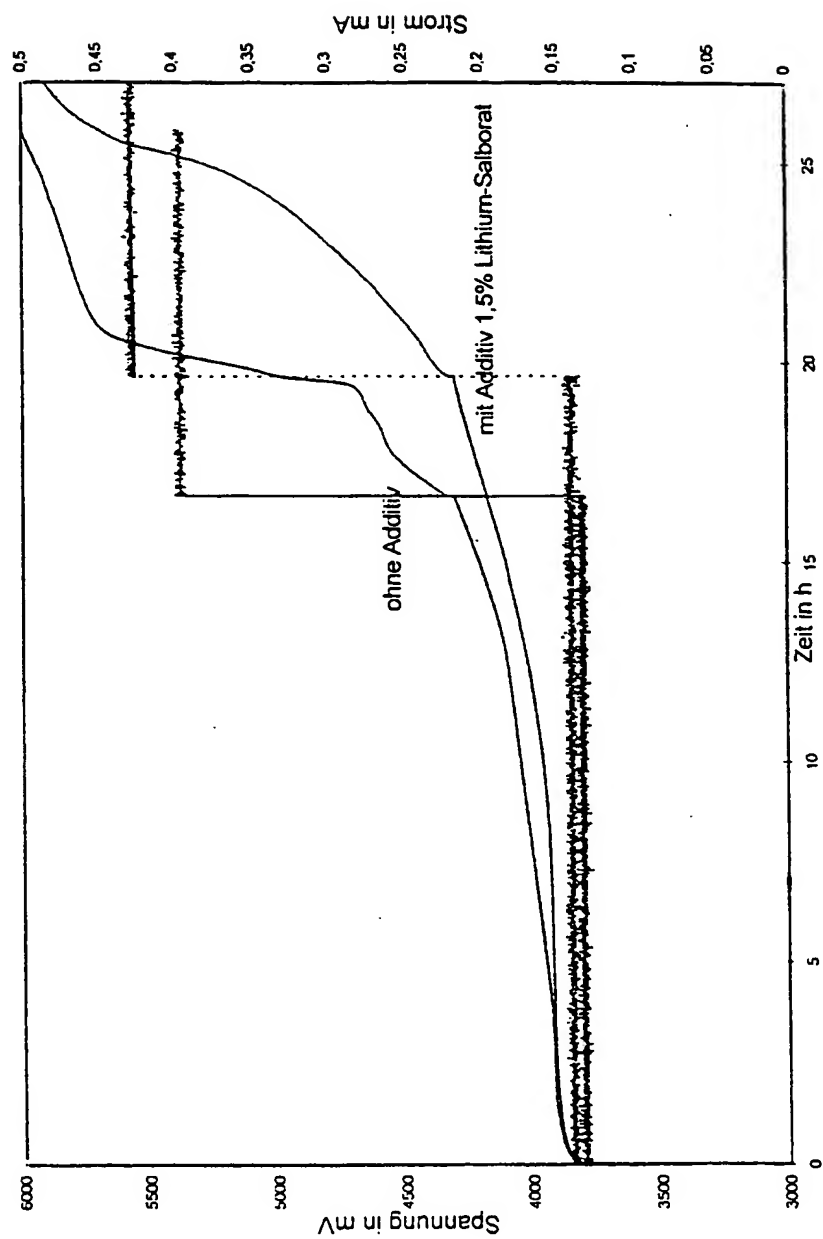
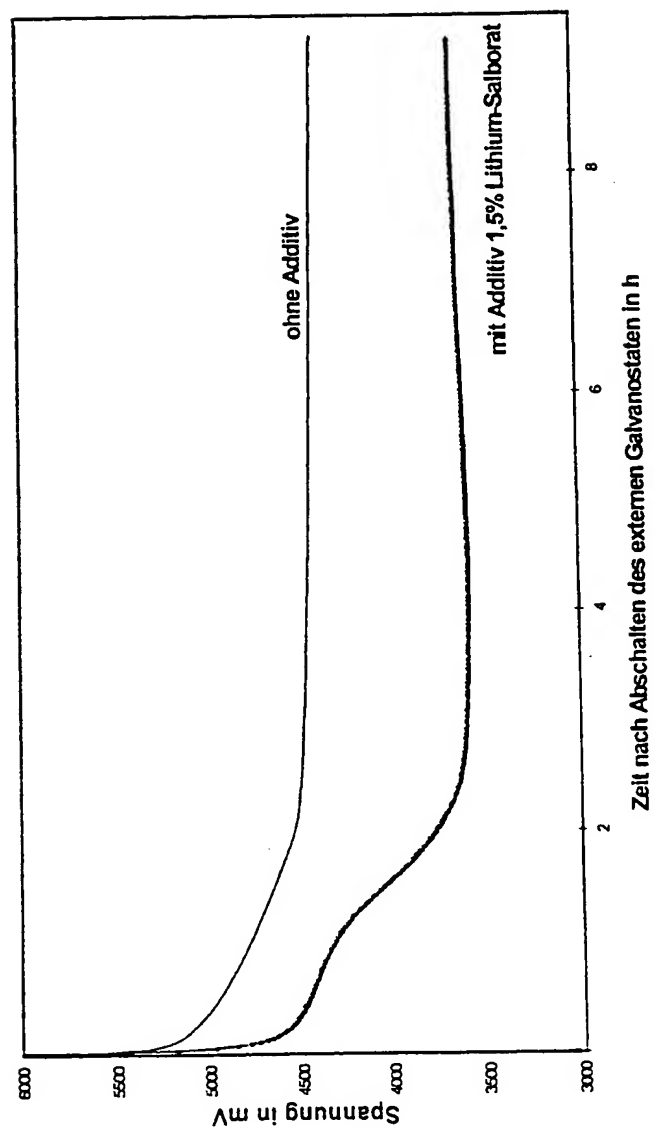


Abb. 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.

PCT/EP 00/01611

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, INSPEC, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 28807 A (HUNDRUP BENT ;GAIA AKKUMULATORENWERKE GMBH (DE); WINTERBERG FRANZ) 2 July 1998 (1998-07-02) page 2, paragraph 2 -page 4, paragraph 6	1-5,7-14
X	-& DE 196 54 057 A 9 October 1975 (1975-10-09) the whole document	1-3,7-14
X	WO 98 07729 A (MERCK PATENT GMBH ;BARTHEL JOSEF (DE); WUEHR MANFRED (DE); BUESTRI) 26 February 1998 (1998-02-26) page 3, line 25 -page 5, line 25 page 9, line 1 -page 11, line 7; claims 1-3,14,15	1-6,8-14

	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 July 2000

Date of mailing of the international search report

01/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

De Vos, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.
PCT/EP 00/01611

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	J.BARTHEL: "A new class of electrochemically and thermally stable lithium salts for lithium battery electrolytes" J.ELECTROCHEM.SOC., vol. 144, no. 11, pages 3866-3870, XP002140970 the whole document ---	1-6,8,9, 12
X	US 5 691 083 A (BOLSTER MARY ELIZABETH) 25 November 1997 (1997-11-25) column 2, line 41 -column 3, line 22 column 4, line 66 -column 6, line 15; claims 1-19 ---	1,2,7,8, 12-14
X	FR 2 704 099 A (CENTRE NAT ETD SPATIALES) 21 October 1994 (1994-10-21) page 3, line 28 -page 8, line 33; claims 1-19 ---	1,7,8, 12,13
P,X	BARTHEL J.: " NEW CLASS OF ELECTROCHEMICALLY AND THERMALLY STABLE LITHIUM SALTS OFR LITHIUM BATTERY ELECTROLYTES" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 147, no. 1, 1 January 2000 (2000-01-01), page 21-24 XP002140971 the whole document ---	1-14
A	US 5 660 947 A (WUHR MANFRED) 26 August 1997 (1997-08-26) claims 1-20 ---	1-4
A	EP 0 631 340 A (HITACHI MAXELL) 28 December 1994 (1994-12-28) claims 1-10 -----	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/01611

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9828807 A	02-07-1998	DE 19654057 A AU 5748498 A EP 0948826 A	25-06-1998 17-07-1998 13-10-1999
WO 9807729 A	26-02-1998	DE 19633027 A AU 4011897 A CN 1227561 A EP 0922049 A	19-02-1998 06-03-1998 01-09-1999 16-06-1999
US 5691083 A	25-11-1997	AU 702111 B AU 6476596 A BR 9608417 A EP 0832500 A JP 11507761 T WO 9642116 A	11-02-1999 09-01-1997 07-12-1999 01-04-1998 06-07-1999 27-12-1996
FR 2704099 A	21-10-1994	NONE	
US 5660947 A	26-08-1997	DE 4316104 A AU 6794694 A DE 59401547 D WO 9427335 A EP 0698301 A	17-11-1994 12-12-1994 20-02-1997 24-11-1994 28-02-1996
EP 0631340 A	28-12-1994	EP 0907217 A JP 7065843 A US 5534370 A	07-04-1999 10-03-1995 09-07-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01611

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01M10/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, INSPEC, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 28807 A (HUNDRUP BENT ;GAIA AKKUMULATORENWERKE GMBH (DE); WINTERBERG FRANZ) 2. Juli 1998 (1998-07-02) Seite 2, Absatz 2 -Seite 4, Absatz 6	1-5,7-14
X	-& DE 196 54 057 A 9. Oktober 1975 (1975-10-09) das ganze Dokument	1-3,7-14
X	WO 98 07729 A (MERCK PATENT GMBH ;BARTHEL JOSEF (DE); WUEHR MANFRED (DE); BUESTRI) 26. Februar 1998 (1998-02-26) Seite 3, Zeile 25 -Seite 5, Zeile 25 Seite 9, Zeile 1 -Seite 11, Zeile 7; Ansprüche 1-3,14,15	1-6,8-14

	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Juli 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

De Vos, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01611

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	J.BARTHEL: "A new class of electrochemically and thermally stable lithium salts for lithium battery electrolytes" J.ELECTROCHEM.SOC., Bd. 144, Nr. 11, Seiten 3866-3870, XP002140970 das ganze Dokument	1-6,8,9, 12
X	US 5 691 083 A (BOLSTER MARY ELIZABETH) 25. November 1997 (1997-11-25) Spalte 2, Zeile 41 -Spalte 3, Zeile 22 Spalte 4, Zeile 66 -Spalte 6, Zeile 15; Ansprüche 1-19	1,2,7,8, 12-14
X	FR 2 704 099 A (CENTRE NAT ETD SPATIALES) 21. Oktober 1994 (1994-10-21) Seite 3, Zeile 28 -Seite 8, Zeile 33; Ansprüche 1-19	1,7,8, 12,13
P,X	BARTHEL J.: " NEW CLASS OF ELECTROCHEMICALLY AND THERMALLY STABLE LITHIUM SALTS OFR LITHIUM BATTERY ELECTROLYTES" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, Bd. 147, Nr. 1, 1. Januar 2000 (2000-01-01), Seite 21-24 XP002140971 das ganze Dokument	1-14
A	US 5 660 947 A (WUHR MANFRED) 26. August 1997 (1997-08-26) Ansprüche 1-20	1-4
A	EP 0 631 340 A (HITACHI MAXELL) 28. Dezember 1994 (1994-12-28) Ansprüche 1-10	1-4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01611

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9828807 A	02-07-1998	DE 19654057 A AU 5748498 A EP 0948826 A	25-06-1998 17-07-1998 13-10-1999
WO 9807729 A	26-02-1998	DE 19633027 A AU 4011897 A CN 1227561 A EP 0922049 A	19-02-1998 06-03-1998 01-09-1999 16-06-1999
US 5691083 A	25-11-1997	AU 702111 B AU 6476596 A BR 9608417 A EP 0832500 A JP 11507761 T WO 9642116 A	11-02-1999 09-01-1997 07-12-1999 01-04-1998 06-07-1999 27-12-1996
FR 2704099 A	21-10-1994	KEINE	
US 5660947 A	26-08-1997	DE 4316104 A AU 6794694 A DE 59401547 D WO 9427335 A EP 0698301 A	17-11-1994 12-12-1994 20-02-1997 24-11-1994 28-02-1996
EP 0631340 A	28-12-1994	EP 0907217 A JP 7065843 A US 5534370 A	07-04-1999 10-03-1995 09-07-1996